

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53530

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/69	N F C			
B 3 2 B 15/08		D		
C 0 8 G 18/64	N E R			

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-90155	(71) 出願人	591004685 エルフ アトケム ソシエテ アノニム E L F A T O C H E M S O C I E T E A N O N Y M E フランス国 92800 ビュトー ラ デフ ァンス 10 クール ミシュレ 4-8
(22) 出願日	平成7年(1995)3月23日	(72) 発明者	ジャンージャック フラ フランス国 27800 サン ピエール ド ゥ サレルヌ レコール (番地なし)
(31) 優先権主張番号	9 4 0 4 0 3 6	(74) 代理人	弁理士 越場 隆
(32) 優先日	1994年3月23日		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 ポリジエンポリオールとヒマシ油とをベースとする緩衝特性が改良されたポリウレタンエラストマー配合物

(57) 【要約】

【目的】 少なくとも1種のポリジエンポリオールと、ヒマシ油と、少なくとも2つのイソシアネート官能基を有する少なくとも1種のポリイソシアネートとで構成され、必要な場合にはさらに少なくとも1種の低分子量ポリオールを含むサンドウィッチ金属板、被覆金属板等の多層複合材で緩衝樹脂として使用されるポリウレタンエラストマー配合物。

【構成】 下記条件a)とb)とを得るのに十分な量のヒマシ油を含む：a)この配合物の少なくとも-20℃のガラス遷移温度で測定したタンジェントデルタ $\tan \delta$ が少なくとも0.2、好ましくは0.5~1.5で、b) D I N 53505規格で測定したショア硬度が30A~80D、好ましくは50A~60Dの範囲になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のポリジエンポリオールと、ヒマシ油と、少なくとも2つのイソシアネート官能基を有する少なくとも1種のポリイソシアネートとで構成され、必要な場合にはさらに少なくとも1種の低分子量ポリオールを含むポリウレタンエラストマー配合物において、

下記条件を得るのに十分な量のヒマシ油を含むことを特徴とする配合物：

- a) この配合物の少なくとも-20℃のガラス遷移温度で測定したタンジェントデルタ $\tan \delta$ が少なくとも0.2、好ましくは0.5~1.5で、
- b) DIN 53505規格で測定したショア硬度が30A~80D、好ましくは50A~60Dの範囲にある。

【請求項2】 $\tan \delta$ が0.5~1.5である請求項1に記載の配合物。

【請求項3】 ショア硬度が50A~60Dである請求項1に記載の配合物。

【請求項4】 ヒマシ油がリシノール酸、オレイン酸、リノール酸、ステアリン酸およびジヒドロステアリン酸のグリセリド混合物である請求項1に記載の配合物。

【請求項5】 ヒマシ油がリシノール酸グリセリドを少なくとも85%含む請求項4に記載の配合物。

【請求項6】 ポリジエンポリオール 100重量部当たり少なくとも25重量部のヒマシ油を含む請求項1~5のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項7】 ポリジエンポリオール 100重量部当たり50~150重量部のヒマシ油を含む請求項6に記載の配合物。

【請求項8】 ポリジエンポリオールがヒドロキシテレキレート化共役ジエンオリゴマーである請求項1に記載の配合物。

【請求項9】 共役ジエンがブタジエンである請求項8に記載の配合物。

【請求項10】 ポリジエンポリオールの数分子量が7,000以下である請求項1に記載の配合物。

【請求項11】 ポリジエンポリオールの数分子量が1,000~3,000の範囲にある請求項10に記載の配合物。

【請求項12】 ポリジエンポリオールの官能価が1~5である請求項1に記載の配合物。

【請求項13】 ポリイソシアネートが芳香族ポリイソシアネートである請求項1に記載の配合物。

【請求項14】 芳香族ポリイソシアネートが液体の変性MDIである請求項13に記載の配合物。

【請求項15】 少なくとも1種の低分子量ポリオールを含む請求項1に記載の配合物。

【請求項16】 ポリオールの分子量が50~800の範囲にある請求項15に記載の配合物。

【請求項17】 ポリジエンポリオール 100重量部に対して100重量部以下の少なくとも1種の低分子量ポリオ

ールを用いる請求項15に記載の配合物。

【請求項18】 請求項1~17のいずれか一項に記載の配合物を緩衝樹脂として用いたサンドウィッチ金属板または被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリジエンポリオールとヒマシ油(huile de ricin)とをベースとした運動および動的(緩衝)機械特性(propriétés mécaniques dynamiques et dynamiques)が改良されたポリウレタンエラストマーの配合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ロシア特許SU-364646号には、ポリジエンポリオール 100重量部に対して5~25重量部のヒマシ油を配合したポリウレタン組成物が記載されている。ヒマシ油の添加は引張り破断強度等の動的機械特性を大きく改良する。しかし、この特許には得られた組成物の運動機械特性に関する記載は全くない。

【0003】 日本国特許第JP-05039344号には水素化ポリジエンポリオールと、ヒマシ油と、可塑剤とをベースにした組成物が記載されている。水素化ポリジエンポリオールをベースとしたこの可塑化組成物は運動機械的特性、いわゆる緩衝特性を必要とする利用できるが、この塑性物は水素化ポリジエンポリオールのみをベースとしたものであり、しかも、可塑化されている。従って、この組成物の破断応力、硬度等の機械特性には限度がある。

【0004】 日本国特許第JP 62/135,512号には下記1)および2)で構成されるポリオール混合物をベースとしたポリウレタン組成物が記載されている：

- 1) 液体ポリジエンポリオールおよび/またはヒマシ油
 - 2) テトラヒドロフランと酸化エチレンおよび/または酸化プロピレンとのコポリマーからなるポリオール
- この組成物の硬度は低温でもほとんど変化しない。しかし、この特許には機械特性、特に緩衝特性に関する記載や示唆は全くない。

【0005】 一定の温度範囲、一般には-20~100℃の範囲でいわゆる緩衝特性を示すポタウレタンエラストマー配合物が要求される用途がある。今日では「緩衝特性」とは振動公害、場合によっては騒音公害を緩和する材料が有する能力を意味している。一般に、エラストマー材料(架橋されていてもよい)の緩衝特性は動的機械特性、特に(式1)で表されるタンジェント δ ($\tan \delta$)で表される：

【0006】

$$\tan \delta = E''/E' \quad \text{〔式1〕}$$

ここで、 E'' は損失係数(module de perte)を表し、 E' は保存係数(module de conservation)を表す。

【0007】 一般に、本発明が対象とする分野では、所定の温度範囲で $\tan \delta$ が0.5以上である場合に緩衝性がある材料といわれる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリジエンポリオールとヒマシ油とをベースとする緩衝特性が改良されたポリウレタンエラストマー配合物を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種のポリジエンポリオールと、ヒマシ油と、少なくとも2つのイソシアネート官能基を有する少なくとも1種のポリイソシアネートとで構成され、必要な場合にはさらに少なくとも1種の低分子量ポリオールを含むポリウレタンエラストマー配合物において、下記条件a)およびb)を得るのに十分な量のヒマシ油を含むことを特徴とする配合物を提供する：

a) この配合物の少なくとも-20℃のガラス遷移温度で測定したタンジェントデルタ $t g \delta$ が少なくとも0.2、好ましくは0.5~1.5で、

b) DIN 53505規格で測定したショア硬度が30A~80D、好ましくは50A~60Dの範囲にある。

【0010】

【作用】式 $t g \delta = E'' / E'$ で用いられる E'' および E' の値 (MPaで表示) は温度 (-120℃から+150℃の範囲) の関数であり、ポリウレタンエラストマー材料に動的引張り応力を加えて得られる。実際には、標準化試験片を機械式スベクトロメーターのジョーの間に挟み、予備応力を加える。次に、動的引張り応力を10rad/sの脈動に対応する1.66 Hzの周波数で加える。加えた応力と試験片を介して伝達された応力との間の位相差によって所定温度範囲での係数 E' および E'' の値、従って $t g \delta$ を計算することができる。

【0011】本発明で用いるポリジエンポリオールはヒドロキシルキレート化共役ジエン(diene conjugue by droxytelecheliq)のオリゴマーである。これは過酸化水素や2, 2'-アゾビス-(2, N-メチル(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ化合物等の重合開始剤の存在下で4~20個の炭素原子を有する共役ジエンをラジカル重合するか、ナフタレンジリチウム等の触媒の存在下で4~20個の炭素原子を有する共役ジエンをアニオン重合する等の種々の方法で得られる。

【0012】本発明のポリジエンポリオールの共役ジエンはブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1,3-ペンタジエンおよびシクロペンタジエンからなる群の中から選択される。本発明ではブタジエンをベースとするポリジエンポリオールを使用するのが好ましい。なお、鎖上にエポキシド化したブタジエンのヒドロキシルキレート化オリゴマーを用いた場合も本発明の範囲内である。

【0013】本発明では、ポリジエンポリオールの数分子量は7,000以下であり、好ましくは1,000から3,000である。このポリオールの官能価は1~5、好ましくは1.8~3である。こうしたポリジエンポリオールの例としてはエルファトケム社(ELFATOCEM S. A.)から商品

名 Poly BD 45 HTおよびPoly BD 20LM (ともに登録商標) で市販のヒドロキシ化ポリブタジエンが挙げられる。

【0014】本発明で用いるヒマシ油はリシノール酸、オレイン酸、リノール酸、ステアリン酸、二価ステアリン酸のような脂肪酸のグリセリド混合物で構成することができる。このヒマシ油のヒドロキシル指数は2~4 meq/gの範囲であり、20℃での粘度は935~1,033 mPa.sである。本発明ではリシノール酸グリセリドを85%以上含むヒマシ油を使用するのが好ましい。なお、一部または全部をエステル交換されたヒマシ油や一部または全部を水素化したヒマシ油を用いた場合も本発明の範囲内である。

【0015】本発明のポリウレタンエラストマー配合物はヒマシ油の他に少なくとも1種の低分子量ポリオールを含むことができる。低分子量ポリオールとは分子量が50~800のポリオールを意味する。この低分子量ポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、アクゾ(AKZO)社から商品名 DIANOL 320 で市販のプロポキシ化ビスフェノールAおよびこれらポリオールの少なくとも2つの混合物を挙げることができる。

【0016】本発明で用いるポリイソシアネートは、その分子内に少なくとも2つの官能基を有する芳香族、脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである。芳香族ポリイソシアネートの例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、液体の変性MDI、ポリマー状のMDI、2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)とこれらの混合物、キシレンジイソシアネート(XDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートの中では、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、特に液体の変性MDIが本発明では好ましい。

【0017】脂肪族ポリイソシアネートの例としてはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)とその誘導体であるトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。脂環式ポリイソシアネートの例としては、イソホルジイソシアネート(IPDI)とその誘導体、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびシクロヘキシルジイソシアネート(CHDI)が挙げられる。本発明では、ポリイソシアネートの量は、NCO/OHのモル比が0.6~2、好ましくは0.8~1.2の範囲となるように選択される。

【0018】イソシアネート官能基と反応可能な官能基を有する他の反応性化合物を用いることもできる。その場合のモル比は反応性化合物の官能基の存在を考慮して計算しなければならない。本発明配合物で使用可能な反応性化合物としては分子量が60~5,000のジアミンを挙げることができる。このジアミンの例としては、エチレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ポリキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレンと、末端がアミン官能基で終わっているポリブタジエンを挙げることができる。

【0019】本発明配合物の機械特性および緩衝特性はポリジエンポリオール100重量部に対してヒマシ油を少なくとも25重量部、好ましく50~150重量部使用することによって達成できる。変形例として、本発明配合物がヒマシ油の他に少なくとも1種の低分子量ポリオールを含む実施例では、ポリジエンポリオール100重量部に対して低分子量ポリオールを100重量部以下、好ましく5~50重量部使用する。

【0020】触媒の使用は必須ではないが、場合によっては、必要に応じて第三アミン、イミダゾール、有機金属化合物からなる群の中から選択される触媒を用いることができる。第三アミンの例としては1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン(DABCO)、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンを挙げることができる。有機金属化合物の例としてはジブチラウリン酸錫、ジブチル酢酸錫を挙げることができる。

【0021】本発明のポリウレタンエラストマー配合物は、いわゆる「ワンショット(one-shot)」法で作ることができる。すなわち、ポリジエンポリオールと、ヒマシ油と、必要な場合にはさらに低分子量ポリオールと(必要な場合にはさらに触媒、充填剤、その他の添加剤を添加する)を大気圧または減圧下で周囲温度(20℃)~100℃の温度で機械的攪拌下に反応器中で混合して得られる。こうして得られた混合物にポリイソシアネートを添加し、1~5分間均質化した後、反応物を注型し、少なくとも24時間周囲温度に放置する。24時間後、ほぼ完全に架橋する。

【0022】本発明配合物に添加可能な添加剤の例としては紫外線防止剤、酸化防止剤、粘着付与樹脂を挙げることができる。また、添加可能な充填剤の剤としては炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、チタン、タルク、グラファイト、粘土、シリカの中空微小球、カーボンブラックを挙げることができる。石油ピッチ、石炭瀝青または配合に導入することができる。

【0023】ヒマシ油、場合によっては低分子量ポリオールの割合を調節することによって約-20℃から約100℃の温度範囲で緩衝特性が良好なポリウレタンエラストマーの配合物を得ることができる。本発明の配合物はポリブタジエンポリオールのみをベースとする配合物よりも優

れた引張り、引裂強度および硬度を有している。本発明の配合物は、特に、鋼/樹脂/鋼のサンドウィッチ金属板の多層複合材料、自動車分野(車体、車体下部)や工業分野(コンプレッサ、洗濯機、その他の家電製品の消音)で用いられる被覆金属板の緩衝樹脂として使用できる。以下、本発明の実施例を説明する。

【0024】

【実施例】配合物の製造に用いた成分は下記の通り:

1) PolyBd 45 HT (登録商標): ヒドロキシル化ポリブタジエン

Mn=2800 (立体除外のクロマトグラフィで測定)

1 グラム当たりミリ等量で表した水酸化指数 $I_{OH} = 0.83$ (meq/g)

粘度(mPa.s, 30℃) = 5000,

密度=0.90

2) PolyBd 20 LM (登録商標): ヒドロキシル化ポリブタジエン

$I_{OH} = 1.70$ meq/g

粘度(Pa.s 30℃) = 1600m

密度=0.90

Mn=1300

【0025】3) ヒマシ油: リシノール酸を85重量%以上含む脂肪酸グリセリドの混合物

$I_{OH} = 2.93$ meq/g

30℃での動粘度= 600mPa.s

4) 2-エチル-1,3-ヘキサジオール

5) N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン

ダウケミカル(DOW CHEMICAL)社から商品名ボラノール(VORANOL) RA 100で市販のもの。

6) MDI 143: NCO官能基が29%のMDIモノマー80重量%と変性MDIモノマー20重量%を含む液体の変性ポリイソシアネート。ダウケミカル(DOW CHEMICAL)社から商品名イソネート(ISONATE)143で市販。

【0026】配合物の調製

いわゆる「ワンショット」法によって配合物を調製した。PolyBdと、ヒマシ油と、低分子量ポリオール(ボラノール RA 100または2-エチル-1,6-ヘキサジオール)とを〔表1〕〔表2〕〔表3〕に記載のNCO/OHの割合で反応器中に導入した後、温度80℃で1時間、減圧下で200回/分の速度の攪拌器で混合した。次に、ポリイソシアネートを〔表1〕〔表2〕〔表3〕に記載の割合で添加した後、2分間均質化し、反応物を金型に注型した。24時間周囲温度に放置して架橋させた。

〔表1〕〔表2〕〔表3〕の各成分の割合は重量部で表示してある。得られたエラストマー製品を標準試験片に切断し、その試験片に対して下記の機械特性を測定した。

【0027】運動(dynamometrique)機械特性

1) DIN 53504規格によって破断伸びおよび破断応力とを測定した。

2) I S O R 34規格によっていわゆる「パンタロン(pantalon)」試験片について引裂き強度を測定した。

3) D I N 53505規格によるショア(Shore) 硬度を測定した。

【0028】動的(dynamique) 機械特性

レオメトリックス(Rheometrics) 社から市販の機械的スペクトロメーターR S A 2型を用いてガラス遷移 T_g (°C) と、ガラス遷移点のタンジェントデルタ $t g \delta$ と、20°Cでの弾性係数 E (MPa) とを測定した。寸法が22-6-2mmの試験片に対して1.66Hzの周波数に対応する10 rad/秒の脈動で動的引張り力を加えて測定した。この周波数で-120 °C~+140 °Cで操作した。得られた曲線から20°Cでの係数 E' 、 $t g \delta$ および T_g が得られる。

【0029】〔表1〕〔表2〕は運動機械特性の結果を、また、〔表3〕にはいわゆる緩衝機械特性の結果をそれぞれ示してある。ポリジエンポリオールPolyBd 45 HTをベースとする配合物に本発明によりヒマシ油を導入したもの(〔表1〕の実施例6~10)は、〔表1〕の比較例1~5の配合物に比較して、引裂き強度、破断応力および硬度が大きくなっている。ポリジエンポリオールPolyBd 20 LMをベースとした配合についても同じ結*

(N/mm)

* 果が得られている。このことは、本発明の実施例16~20の配合物の機械特性を実施例11~15の比較例の配合物と比較した〔表2〕から明らかである。

【0030】緩衝特性〔表3〕に関しては、ヒマシ油を除いた実施例1、4、5の配合物が低温(-60°C)で緩衝性があり、周囲温度での弾性係数 E' が小さい。ポリジエンポリオールPolyBd 45 HTをベースとした配合物(実施例6、8、10、21)と、PolyBd 20 LMをベースとした配合物(実施例16~20)にヒマシ油を加えると、約-20°Cから+80°Cの有効温度範囲で緩衝特性が得られる。

【0031】すなわち、これらの配合では $t g \delta$ は0.79~0.91の範囲にあり、周囲温度での係数 E' は極めて高く、500 MPaにもなり、ポリウレタンエラストマー材料の圧縮耐久性等の機械特性が良くなる。また、低分子量ポリオール(ポラノールRA 100または2-エチル-1,3-ヘキサジオール)を用いると、 $t g \delta$ の値を高く維持したまま T_g の位置を0°Cから+60°Cの範囲でコントロールすることができるという点が注目される。

【0032】

〔表1〕

配合成分	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poly Bd 45 HT	100	100	100	100	100	50	50	50	50	50
ヒマシ油						50	50	50	50	50
ポラノール RA 100				10	20				10	15
2-エチル-1,3-ヘキサジオール		10	20			10	20			
NCO/OH比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
機械特性										
破断伸び(%)	100	258	208	296	198	110	168	164	192	206
破断応力(MPa)	1	7.9	14	6.4	11.5	2.3	16.7	23.6	13.1	15.7
引裂強度(N/mm)	2.5	20.4	29.1	18.4	29.6	9.3	50	123	45	85
ショア硬度 (AまたはD)	45A	63A	71A	61A	73A	50A	31D	60D	83A	45D

【0033】

〔表2〕

配合成分	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Poly Bd \oplus 20 LM	100	100	100	100	100	50	50	50	50	50
ヒマシ油						50	50	50	50	50
ポリノール RA 100				10	20				10	20
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール		10	20				10	20		
NCO/OH比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
機械特性										
破断伸び (%)	113	292	220	303	256	110	182	152	208	201
破断応力 (MPa)	2	11.9	18.7	10.6	18.8	2.2	15.3	26.7	14.5	23.8
引裂強度 (N/mm)	5	20.8	59.8	19.2	59.9	7.5	34	113	32	94
ショア硬度 (AまたはD)	48A	49A	85A	56A	82A	55A	23D	60D	25D	51D

【0034】

【表3】

配合成分	実施例											
	1	4	5	6	8	10	21	16	17	18	19	20
Poly Bd \oplus 45 HT	100	100	100	50	50	50	50					
Poly Bd \oplus 20 LM								50	50	50	50	50
ヒマシ油				50	50	50	50	50	50	50	50	50
ポリノール RA 100		10	20			15	20				10	20
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール					20				10	20		
NCO/OH比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
機械特性												
T _g (°C)	-60	-60	-60	-2	62	50	59	3	30	56	32	46
tg δ (at T _g)	0.79	0.49	0.40	0.91	0.94	0.82	0.84	0.87	0.78	0.78	0.78	0.78
係数 E' (MPa) 20°C	3	10	30	2.5	500	320	500	4	105	460	100	400

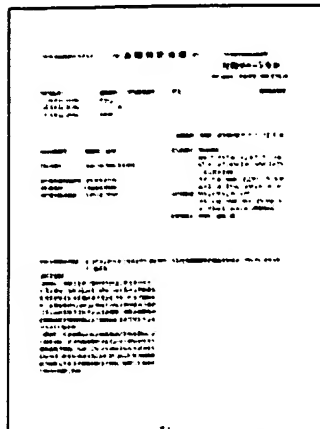
JP08053530A

Action

View

Help

print-friendly



Title

POLYURETHANE ELASTOMER
FORMULATION BASED ON
POLYDIENE POLYOL AND CASTOR
OIL HAVING IMPROVED DAMPENING
PROPERTY

Abstract

PURPOSE: To obtain the title formulation which comprises a polydiene polyol, castor oil, polyisocyanate, and the like, has a predetermined $\tan\delta$ and Shore hardness, is improved in moving and dynamic (dampening) mechanical properties, and is useful as a dampening resin, for example, for use in metallic sandwich, and the like.

CONSTITUTION: The desired formulation comprises (A) 100 pts.(wt.) of one or more polydiene polyols (having a number average molecular weight of preferably 1,000-3,000) such as hydroxy-terchelated conjugated diene oligomers, (B) preferably 50-150 pts. of castor oil comprising a glyceride mixture of ricinoleic acid, oleic acid, linoleic acid, stearic and dihydroxyteric acid, (C) one or more polyisocyanates, such as liquid modified MDI, having two or more isocyanate functional groups, and optionally (D) a low molecular polyol, and has a $\tan\delta$ of 0.5-1.5 as measured at the vitreous transition temperature of -20°C and a Shore hardness of 50A-60D.

Assianeers

ELF

Inventors

FLAT